2026 年 4 月 色 谱 Vol.44 No.4
April 2026 Chinese Journal of Chromatography 413~421

研究论文 DOI: 10.3724/SP.J.1123.2025.08001

超高效液相色谱-三重四极杆质谱法测定地表水和废水中8种紫外线吸收剂

孙慧婧[1*]，张蓓蓓[1*]，黄梦乔[2]，王 荟[1]，胡冠九[1]，陈慧敏[3]

（1. 江苏省环境监测中心，国家环境保护地表水环境有机污染物监测分析重点实验室，江苏 南京 210019；
2. 江苏省淮安环境监测中心，江苏 淮安 223001；3. 上海爱博才思分析仪器贸易有限公司，上海 200335）

摘要：紫外线吸收剂是一种广泛应用于工业的光稳定剂，具有高持久性和生物蓄积性，难以通过自然方式降解，可能长期残留在环境中，并通过食物链累积，对生态系统和生物多样性造成不可逆的损害。本研究建立了一种基于液液萃取-超高效液相色谱-三重四极杆质谱测定地表水和废水中8种紫外线吸收剂的方法。量取100 mL水样，采用二氯甲烷液液萃取，氮吹浓缩，甲醇复溶，加入内标混匀后，通过BEH C18色谱柱（100 mm×2.1 mm，1.7 μm）分离，以0.2%甲酸水溶液-乙腈为流动相进行梯度洗脱，多反应监测（MRM）模式检测，内标法定量。8种紫外线吸收剂在1~100 ng/mL范围内线性良好，方法检出限为1.3~2.8 ng/L，方法定量限为5.2~11.2 ng/L，在低、中、高3个加标水平下的回收率为80.3%~117.8%，相对标准偏差为1.4%~10.5%。将该方法应用于10份印染废水样品的检测，废水中共检出UV-329、UV-326、UV-328、UV-350这4种紫外线吸收剂，其中UV-329检出率最高，且检出的质量浓度占比高达85%，检出质量浓度范围为5.2~2 109 ng/L。该方法灵敏度好，准确度高，可应用于地表水和废水中紫外线吸收剂的检测。

关键词：紫外线吸收剂；超高效液相色谱-三重四极杆质谱；液液萃取

中图分类号：O658 **文献标识码**：A

Determination of eight ultraviolet absorbers in surface water and wastewater by ultra performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry

SUN Huijing[1*], ZHANG Beibei[1*], HUANG Mengqiao[2], WANG Hui[1], HU Guanjiu[1], CHEN Huimin[3]

(*1. Jiangsu Provincial Environmental Monitoring Center, State Environmental Protection Key Laboratory of Monitoring and Analysis for Organic Pollutants in Surface Water, Nanjing 210019, China; 2. Huai'an Environmental Monitoring Center of Jiangsu Provincial, Huai'an 223001, China; 3. SCIEX Analytical Instrument Trading Co, Shanghai 200335, China*)

Abstract: Ultraviolet (UV) absorbers are a group of chemicals widely used in various industrial and consumer products, such as plastics, coatings, and personal care products, to protect against UV radiation. Among them, benzotriazole derivatives (e.g. UV-326, UV-327, UV-328, UV-329, and UV-P) are the most frequently employed. Owing to their widespread use and potential persistence in the environment, these compounds have been detected in various environmental matrices, including surface water, wastewater, sediment, and biota. Certain UV stabilizers have been reported to exhibit endocrine-disrupting properties and pose potential ecological risks. Therefore, developing sensitive and reliable analytical methods for monitoring these compounds in environmental samples

收稿日期：2025-09-14

* **通信联系人**. E-mail：sunhj@jshb.gov.cn（孙慧婧）；E-mail：zbb@jshb.gov.cn（张蓓蓓）.

基金项目：江苏省生态环境监测科研基金项目（24B01）；国家自然科学基金面上项目（22376098）.

Foundation item: Jiangsu Provincial Ecological Environment Monitoring Scientific Research Fund Project (No. 24B01); the National Natural Science Foundation of China (No. 22376098).

is essential. To address the need for reliable detection methods, this study developed a robust method based on liquid-liquid extraction (LLE) coupled with ultra performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry (UPLC-MS/MS) for the simultaneous determination of eight UV absorbers in surface water and wastewater. Critical optimization of the pretreatment process focused on solvent selection and purification parameters. The finalized protocol involved extracting 100 mL water samples twice with dichloromethane. After nitrogen-assisted solvent evaporation, the residue was reconstituted in methanol and mixed with the internal standard solution. UPLC-MS/MS parameters were optimized to achieve optimal instrumental performance. The separation of the eight UVs was performed using a BEH C18 column (100 mm × 2.1 mm, 1.7 μm) with a gradient elution system consisting of 0.2% (mass fraction) formic acid aqueous solution and acetonitrile at a flow rate of 0.4 mL/min. The injection volume was 2 μL. Detection was performed in positive ion mode using multiple reaction monitoring (MRM), with an electrospray ionization voltage set at 5 500 V. Quantification was achieved via internal standard calibration to ensure precision and accuracy. The method demonstrated excellent linearity for all target compounds across their respective concentration ranges, with a correlation coefficient (r)>0.995. The method detection limits (MDLs) ranged from 1.3 ng/L to 2.8 ng/L, indicating high sensitivity. Recovery tests conducted at low, medium, and high spiking levels (20, 200, and 800 ng/L) yielded recoveries of 80.3%–117.8%, with relative standard deviations (RSDs) of 1.4%–10.5%, confirming the method's robustness across different sample matrices. Application of the method to 10 textile dyeing wastewater samples revealed the presence of four UV absorbers: UV-329, UV-326, UV-328, and UV-350. Notably, UV-329 showed the highest detection frequency and accounted for 85% of the total detected mass concentrations, ranging from 5.2 to 2 109 ng/L. Its prevalence suggests its widespread use in industrial processes and potential persistence in aquatic environments. In conclusion, the developed method is highly sensitive, accurate, and reliable for detecting UV absorbers in environmental water samples. Its successful application to surface water and wastewater analysis provides a valuable tool for monitoring these emerging contaminants, thereby supporting the assessment of their environmental and health risks. This study highlights the importance of continued monitoring and regulation of UV absorbers to mitigate their potential adverse effects on ecosystems and human health.

Keywords: ultraviolet (UV) absorbers; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS); liquid-liquid extraction (LLE)

紫外线吸收剂(ultraviolet absorbers, UVs)是一类基于高度共轭结构实现光稳定功能的功能性化合物,其作用机制为选择性吸收特定波长紫外线辐射,并通过能量转化以热能或其他无害形式释放,从而保持自身化学稳定性[1-3],根据其用途,紫外线吸收剂可分为紫外线稳定剂和紫外线过滤剂[4,5]。其中,紫外线稳定剂作为功能添加剂广泛应用于工业制品及日常消费品领域,包括塑料制品、涂料、黏合剂、纺织品及家具等[5-10],通过抑制紫外线引发的光降解与氧化反应,显著延长材料服役寿命。而紫外线过滤剂则作为关键活性成分添加于防晒霜等个人护理产品中,以实现对人体皮肤的紫外线防护

引用本文:孙慧婧,张蓓蓓,黄梦乔,王荟,胡冠九,陈慧敏. 超高效液相色谱-三重四极杆质谱法测定地表水和废水中8种紫外线吸收剂. 色谱,2026,44(4):413-421.

SUN Huijing, ZHANG Beibei, HUANG Mengqiao, WANG Hui, HU Guanjiu, CHEN Huimin. Determination of eight ultraviolet absorbers in surface water and wastewater by ultra performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry. Chinese Journal of Chromatography, 2026, 44(4): 413-421.

功能[8,11-13]。近年环境监测数据显示,UVs 已在全球范围内的水体、大气颗粒物及沉积物中广泛检出,其环境残留浓度普遍处于 ng/L 至 μg/L 量级[14-19]。鉴于多数 UVs 兼具光化学稳定性与亲脂性特征,其在环境介质中难以降解且易通过食物链产生生物蓄积效应。毒理学研究表明,此类化合物具有内分泌干扰、雌激素活性及生殖发育毒性等潜在风险[20,21],且其毒性效应可能随化合物亲脂性增强而加剧,进而对生态系统与人体健康构成威胁[22]。

鉴于 UVs 的环境风险,全球多国已逐步强化其使用管控。我国生态环境部于 2023 年颁布《第一批化学物质环境风险优先评估计划》(环办固体 32 号),将 2-(2′-羟基-3′,5′-二叔丁基苯基)-苯并三唑(UV-320)与 2-(2′-羟基-3′,5′-二叔丁基苯基)-5-氯代苯并三唑(UV-327)纳入优先评估名录。日本早在 2004 年通过《化学物质控制法》将苯并三唑类 UVs 列为一级监控物质,并于 2006 年单独增补 UV-320 至该名录。欧盟 REACH 法规亦于 2014 年将 UV-320 和 2-[2-羟基-3,5-二(1,1-二甲基丙基苯基)]-2*H*-苯并三唑(UV-328)纳入高关注物质(SVHC)清单,限定其含量不得超过 0.1%,2015 年进一步将 UV-327 与 2-(2′-羟基-3′-异丁基-5′-叔丁基苯基)苯并三唑(UV-350)列入第 14 批 SVHC 名录。此外,OekoText Standard 100(2016 版)对生态纺织品中 UV-320、UV-327、UV-328 及 UV-350 的质量分数设置了 0.1% 的限值要求。

现有 UVs 检测技术主要为气相色谱-质谱联用(GC-MS)[23-29] 和液相色谱-质谱联用(LC-MS)[5,10,14,21,30-34]。紫外线吸收剂的检测方法发展趋势如下:在 2005–2010 年,紫外线吸收剂的测定以 GC-MS 为主;2011–2015 年,LC-MS/MS 和 GC-MS 两者在数量上相当;2016 年之后,LC-MS/MS 占绝对优势,其方法检出限普遍处于 ng/L 至 μg/L 水平。目前尚无涉及环境水体中紫外线吸收剂的国家标准、行业标准及地方标准,已颁布实施的国家标准、行业标准及地方标准多用于纺织业、涂料等的紫外线吸收剂含量检测。本研究基于液液萃取(LLE)-超高效液相色谱-三重四极杆质谱(UPLC-MS/MS)联用技术,通过系统优化萃取流程和净化流程,建立了适用于地表水和废水中 UVs 的高灵敏度检测方法。该方法兼具优异的选择性与抗基质干扰能力,可为准确获取 UVs 的环境赋存特征及开展生态风险评估提供可靠技术支撑。

1　实验部分

1.1　仪器和试剂

超高效液相色谱-三重四极杆质谱联用仪(SCIEX Triple Quad 6500,美国 Sciex 公司);0.22 μm 聚四氟乙烯滤膜(美国 Agilent 公司);实验用水为 Milli-Q 水(美国 Millipore 公司);弗罗里硅土小柱(1 000 mg/6 mL;美国 Agilent 公司)。

甲醇、乙腈、甲酸、二氯甲烷(色谱纯,美国 Merck 公司);无水硫酸钠、氯化钠(德国 CNW 公司)。

8 种紫外线吸收剂包括 UV-320、UV-327、2-(2′-羟基-5′-甲基苯基)苯并三唑(UV-P)、2′-(2′-羟基-3′-叔丁基-5′-甲基苯基)-5-氯苯并三唑(UV-326)、UV-328、2-(2′-羟基-5′-叔辛基苯基)苯并三唑(UV-329)、2-(5-叔丁基-2-羟苯基)苯并三唑(UV-PS)、UV-350,均购自上海安谱实验科技有限公司,纯度均大于 98.0%。

8 种内标包括 UV326-d_3、UV327-d_{20}、UV328-d_{12}、UV329-$^{13}C_6$、UV-P-d_3、UV-350-d_4、UV-320-d_4、UV-PS-d_9,均购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司,纯度均大于 98.0%。

1.2　标准溶液配制

标准品用甲醇配制成 1 000 μg/mL 的标准储备液,于−20 ℃冰箱保存。使用时,取适量储备液,用甲醇稀释配制成质量浓度为 1 μg/mL 的混合标准中间液,再根据需要用甲醇稀释至所需浓度。

8 种内标分别用甲醇配制成 100 μg/mL 的内标储备液;用甲醇进一步稀释配制质量浓度为 2.5 μg/mL 的内标混合使用液。

1.3　样品前处理

量取 100 mL 水样至分液漏斗中,用氢氧化钠溶液或盐酸溶液调节 pH 值至 5~10,加入 3.0 g 氯化钠,移取 10 mL 二氯甲烷于分液漏斗中,振摇 10 min 后静置分层 5 min,收集下层有机相,再加入 10 mL 二氯甲烷重复萃取一次,收集有机相,合并两次萃取液,经无水硫酸钠干燥。

地表水等基质较为干净的样品:萃取液直接经氮气吹干,加入 1.0 mL 甲醇复溶,最后加入内标使用液 10 μL,混匀后过滤膜,进样分析。

工业废水等基质复杂的样品需进行如下净化:将萃取液氮吹至干,加入 1 mL 正己烷复溶,待净化。先用 10 mL 正己烷活化弗罗里硅土小柱,在填

料暴露于空气之前，关闭控制阀，弃去流出液。将浓缩后的提取液转移至弗罗里硅土小柱中，用 1 mL 正己烷洗涤浓缩器皿，洗液全部转移至小柱中，收集流出液，加入 4 mL 正己烷-二氯甲烷（1∶1，体积比）进行洗脱，浸润 2 min，缓慢打开控制阀，继续加入 4 mL 正己烷-二氯甲烷（1∶1，体积比），接收全部洗脱液。洗脱液浓缩至近干后，加入 1.0 mL 甲醇复溶，加入内标使用液 10 μL，混匀后过滤膜，进样分析。

1.4 分析条件

1.4.1 色谱条件

色谱柱：BEH C18 柱（100 mm×2.1 mm，1.7 μm，美国沃特世公司）；流动相 A 为 0.2%（体积分数）甲酸水溶液，流动相 B 为乙腈；流速：0.4 mL/min；梯度洗脱程序：0~1.5 min，10%B；1.5~3.0 min，10%B~65%B；3.0~7.0 min，65%B~90%B；7.0~15.0 min，90%B；15.0~15.1 min，90%B~10%B；15.1~18.0 min，10%B。进样量：2 μL。

1.4.2 质谱条件

采用电喷雾电离（ESI）源，离子源加热温度为 250 ℃，检测方式为多反应监测（MRM）模式。正离子检测。喷雾电压为 5 500 V；雾化气压力为 345 kPa（50 psi）；辅助气压力为 345 kPa（50 psi）；气帘气压力为 207 kPa（30 psi）。各化合物的质谱参数见表 1。

2 结果与讨论

2.1 质谱条件的优化

配制 8 种紫外线吸收剂及其内标混合溶液（100 μg/L），在 ESI 源和正离子扫描模式下采用流动注射进入质谱进行扫描，确定最佳去簇电压、碰撞能量及各化合物的母离子和子离子等质谱参数，优化后的质谱条件见表 1。

表 1 8种紫外线吸收剂及内标的质谱参数

Table 1 MS parameters for the eight ultraviolet absorbers (UVs) and internal standards

Compound	Name	Parent ion (*m/z*)	Daughter ion (*m/z*)	Declustering potential/V	Collison energy/eV	IS
2-(Benzotriazol-2-yl)-4,6-ditert-butylphenol	UV-320	324.2	268.3*	130	32	UV320-d_4
		324.2	212.3	130	39	
2,4-Ditert-butyl-6-(5-chlorobenzotriazol-2-yl)phenol	UV-327	358.2	302.2*	120	31	UV327-d_{20}
		360.2	304.0	120	31	
2-(Benzotriazol-2-yl)-4-methylphenol	UV-P	226.0	120.0*	75	25	UV-P-d_3
		226.0	107.0	75	28	
2-(5-*tert*-Butyl-2-hydroxyphenyl)-benzotriazole	UV-PS	268.0	212.1*	120	29	UV-PS-d_9
		268.0	166.0	120	40	
2-*tert*-Butyl-6-(5-chlorobenzotriazol-2-yl)-4-methylphenol	UV-326	316.2	260.1*	137	28	UV326-d_3
		316.2	154.2	137	33	
2-(2*H*-Benzotriazol-2-yl)-4,6-di-*tert*-pentylphenol	UV-328	352.2	282.2*	100	32	UV328-d_{12}
		352.2	212.3	100	39	
2-(2*H*-Benzotriazole-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol	UV-329	324.2	212.0*	80	37	UV329-$^{13}C_6$
		324.2	57.0	80	60	
2-(3-*sec*-Butyl-5-*tert*-butyl-2-hydroxy-phenyl)benzotriazole	UV-350	324.2	268.1*	80	30	UV350-d_4
		324.2	212.2	80	39	
	UV-P-d_3	229.2	121.3	75	25	
	UV-327-d_{20}	378.3	314.2	120	31	
	UV-328-d_{12}	364.3	289.3	100	32	
	UV-329-$^{13}C_6$	330.2	218.0	80	37	
	UV-326-d_3	319.2	263.0	137	33	
	UV-320-d_4	328.2	272.3	130	32	
	UV350-d_4	328.2	272.3	80	30	
	UV-PS-d_9	277.0	214.0	120	29	

* Quantitative ion.

2.2　色谱条件的优化

在 ESI⁺模式下,为了保证化合物更好地质子化,实验比对了含 5 mmol/L 甲酸铵的 0.1% 甲酸水溶液-乙腈和 0.2% 甲酸水溶液-乙腈作为流动相对目标物灵敏度和分离度的影响,结果表明(见图 1),以 0.2% 甲酸水溶液-乙腈作为流动相时,化合物的响应更好,这是由于更高的甲酸浓度提供了更充足的质子 H^+,提高了质子化效率,因此最终选择 0.2% 甲酸水溶液-乙腈作为流动相。

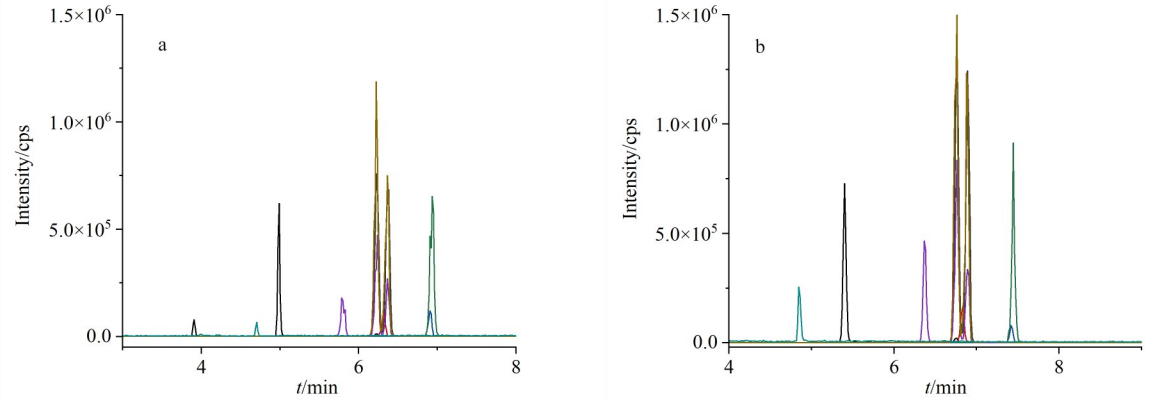


图 1　不同流动相条件下 8 种紫外线吸收剂的色谱图

Fig. 1　Chromatograms of the eight UVs under different mobile phase conditions

a. 5 mmol/L ammonium formate in 0.1% formic acid aqueous solution-acetonitrile; b. 0.2% formic acid aqueous solution-acetonitrile.

2.3　水样 pH 的选择

为考察 8 种紫外线吸收剂在不同 pH 值下的萃取回收率,比对了空白加标样品在 pH 3~10 时各目标化合物的回收效果。结果如图 2 所示,当 pH=3 时,各目标物的回收率范围为 55.6%~113.7%;当 pH =5~10 时,各目标物的回收率为 71.6%~103.3%。化合物中含有苯并三唑环属于碱性基团,在中性至弱碱性条件下,目标化合物以疏水性的中性分子形态存在,更易于被有机溶剂萃取,而在酸性条件下其碱性基团被质子化形成亲水性的阳离子,导致回收率降低,故紫外线吸收剂更适合在中性至弱碱性条件下富集。因此,本实验选择在 pH 5~10 范围内进行萃取。

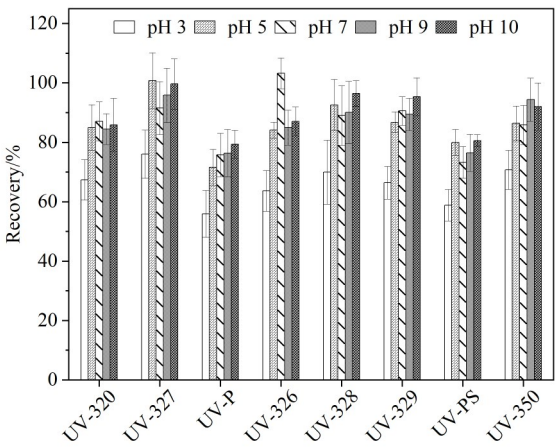


图 2　不同 pH 值对 8 种紫外线吸收剂回收率的影响(n=6)

Fig. 2　Effect of different pH on the recoveries of the eight UVs (n=6)

2.4　萃取溶剂的选择

为了考察不同萃取溶剂对 8 种紫外线吸收剂的萃取效果,对比了乙酸乙酯、正己烷、二氯甲烷对各组分回收率的影响。量取空白纯水 100 mL,加标量 80 ng,各组分在 3 种萃取溶剂中的回收率结果见图 3。用乙酸乙酯、正己烷和二氯甲烷作为萃取溶剂时 8 种化合物的回收率都≥70%。

乙酸乙酯具有一定的水溶性,作为萃取溶剂时提取液体积变化较大,不利于分层。正己烷比重小于水,分离操作不易,多次萃取时操作烦琐。二氯甲烷相对乙酸乙酯沸点低,萃取后易于浓缩与溶剂转换,密度比水大,且分层明显,分液也容易操作,故最终采用二氯甲烷为萃取溶剂。

2.5　净化条件的选择

废水样品基质组成复杂,如不经过净化会对目标化合物产生基质效应,从而影响定量的准确性。印染废水具有基质复杂、色度高、含有大量的有机物和金属离子[35]的特点,因此将其选定为净化试验的实际样品。比较印染废水未净化及采用弗罗里硅土小柱净化时,以正己烷-二氯甲烷(1∶1,体积比)、丙酮-正己烷(1∶1,体积比)、正己烷-二氯甲烷

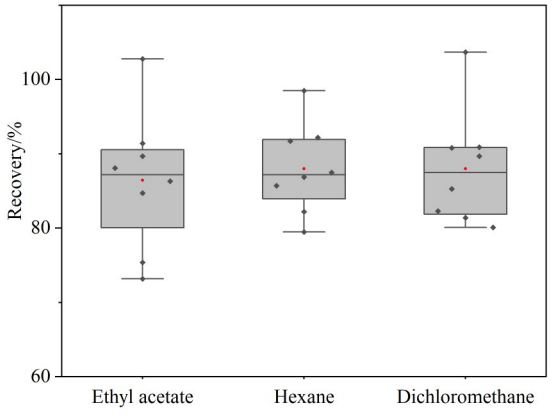


图 3 采用 3 种萃取溶剂时 8 种紫外线吸收剂的回收率

Fig. 3 Recoveries of the eight UVs with three extraction solvents

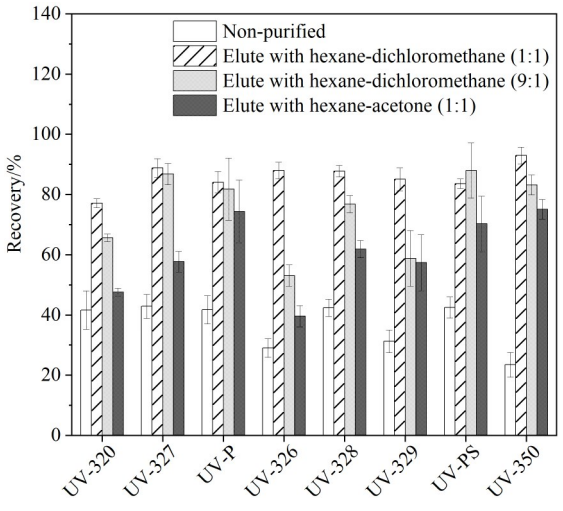


图 4 未净化以及采用 3 种洗脱溶剂时 8 种紫外线吸收剂的回收率 (n=3)

Fig. 4 Recoveries of the eight UVs under unpurified conditions and with the three elution solvents (n=3)

(9∶1,体积比)分别作为洗脱溶剂进行洗脱后 8 种目标化合物回收率的差异:如图 4 所示,向 100 mL 印染废水中加入 8 种紫外线吸收剂,当样品未净化时,各化合物的回收率为 23.5%~42.4%;当弗罗里硅土小柱作为净化柱,用正己烷-二氯甲烷(1∶1,体积比)进行洗脱时回收率为 77.1%~97.1%,用丙酮-正己烷(1∶1,体积比)进行洗脱时回收率为 47.6%~75.1%;用正己烷-二氯甲烷(9∶1,体积比)进行洗脱时回收率为 58.8%~88.0%。由此可见,印染废水样品经过净化后,各目标化合物的回收率都得到不同程度的提升,从整体回收率结果来看,用正己烷-二氯甲烷进行洗脱效果最佳,8 种紫外线吸收剂的回收率为 77.1%~97.1%。

2.6 方法学验证

2.6.1 线性范围、方法检出限及定量限

配制系列质量浓度的混合标准溶液,按确定的分析条件进行测定,以各物质的质量浓度(ng/mL)为横坐标 X,以其对应的峰面积与内标峰面积比值为纵坐标(Y),绘制标准曲线。实验结果显示,8 种紫外线吸收剂在 1~100 ng/mL 范围内具有良好的线性关系(见表 2)。

根据 HJ 168-2020 方法检出限测定要求,配制 10 ng/L 的空白水加标样品,按照样品分析过程平行测定 7 份。结果表明,8 种紫外线吸收剂的方法检出限为 1.3 ~ 2.8 ng/L,方法定量限为 5.2 ~ 11.2 ng/L(见表 2)。

2.6.2 精密度和正确度

向实验用水中分别添加适量混合标准溶液,进行低(20 ng/L)、中(200 ng/L)和高(800 ng/L)3 种浓度水平的加标回收率试验,通过回收试验考察方法的正确度和精密度。结果显示,在低、中、高 3 个加标水平下 8 种紫外线吸收剂的回收率为 80.3% ~ 117.8%,相对标准偏差为 1.4% ~ 10.5%(见表 2)。方法的正确度和精密度符合方法学验证要求。

表 2 8 种紫外线吸收剂的回归方程、线性范围、相关系数、方法检出限、方法定量限、回收率和相对标准偏差(n=6)

Table 2 Regression equations, linear ranges, correlation coefficients (r), method detection limits (MDLs), method quantification limits (MQLs), recoveries and RSDs of the eight UVs (n=6)

Compound	Regression equation	r	MDL/(ng/L)	MQL/(ng/L)	Recovery/%	RSD/%
UV-320	$Y=5.07\times10^{-1}X+2.55\times10^{-2}$	0.995	2.8	11.2	85.5–92.0	4.7–7.3
UV-327	$Y=3.68\times10^{-2}X+7.21\times10^{-3}$	0.996	2.8	11.2	87.5–92.8	1.4–6.2
UV-P	$Y=3.72\times10^{-2}X+2.45\times10^{-2}$	0.998	2.5	10.0	81.4–87.3	2.1–8.5
UV-326	$Y=9.00\times10^{-2}X+8.86\times10^{-3}$	0.996	2.2	8.8	92.4–104.0	6.3–9.3
UV-328	$Y=3.52\times10^{-1}X-2.80\times10^{-2}$	0.996	2.5	10.0	90.8–117.8	2.5–5.5
UV-329	$Y=2.31\times10^{-1}X-7.82\times10^{-2}$	0.997	1.6	6.4	82.3–98.4	3.1–10.5
UV-PS	$Y=1.52\times10^{-1}X-1.00\times10^{-3}$	0.999	1.3	5.2	80.3–89.6	3.7–7.7
UV-350	$Y=6.54\times10^{-1}X-7.856\times10^{-2}$	0.999	2.5	10.0	84.4–90.8	4.8–5.6

Y: ratio of peak areas of the analyte to the internal standard; X: mass concentration, ng/mL; linear range: 1–100 ng/mL.

2.7　基质效应评价

分别采用不含待测组分的废水、地表水的基质提取液以及甲醇配制低、中、高不同质量浓度的基质标准溶液和溶剂标准溶液,上机测定。用空白基质中目标分析物的峰面积 A 和甲醇中目标分析物的峰面积 B 的比值考察基质效应的大小,基质效应被定义为 $A/B\times100\%$,基质效应大于 100% 表示基质增强,基质效应小于 100% 表示基质减弱[36]。从表 3 可以看出,地表水和废水中 8 种化合物的基质效应为 83.8%~107.3%,经过净化以及 8 种同位素内标进行定量能够很好地消除基质效应。

表 3　8种紫外线吸收剂的基质效应(n=6)

Table 3　Matrix effects of the eight UVs (n=6)

Compound	Matrix effects/%	
	Surface water	Waste water
UV-320	94.4	83.8
UV-327	94.4	100.3
UV-P	97.8	106.2
UV-326	95.7	107.3
UV-328	97.6	99.1
UV-329	93.7	90.7
UV-PS	103.4	95.3
UV-350	97.5	88.8

2.8　与固相萃取法的比较

分别比较了液液萃取法与固相萃取法对 8 种紫外线吸收剂的萃取回收率。参考国内外文献[37-39],采用 HLB 小柱对水样中目标物进行富集,具体流程见图 5(Process 1)。平行 6 份水样加标试验(加标量 50 ng)结果显示,固相萃取法中多数目标化合物的回收率显著低于液液萃取法(图 6)。

为进一步探究回收率偏低的原因,我们分别采用品牌 R 和品牌 G 两款固相萃取装置,系统考察管路吸附对回收率的影响。针对每一款装置,均设计了两种上样流程进行对比:(1)将标准溶液加入 100 mL 空白纯水中,混匀后经固相萃取装置的管路系统加载至 HLB 小柱(见图 5 的 Process 1);(2)将标准溶液直接加至 HLB 小柱,随后将 100 mL 空白纯水经由流路加载至小柱(见图 5 的 Process 2)。

结果(见图 7)表明,两种品牌固相萃取装置经图 5(Process 1)前处理后目标化合物的回收率(12.5%~64.8%)均显著低于经图 5(Process 2)前处理后目标化合物的回收率(67.9%~93.7%)。这证明对于本研究中的强疏水性目标物(UV-P 和 UV-PS 的 $\log K_{ow}$ 值为 3.0 和 4.4,其余 6 种化合物的 $\log K_{ow}$ 值为 5.5~7.3[32]),固相萃取上样过程中的管路吸附是导致回收率损失的一个普遍且关键的因素。理论上,为避免管路的吸附,可尝试将样品直接加载到 HLB 小柱上,但是 HLB 小柱的上样容量有限(通常<5 mL),对于体积较大的环境水样(通常为 100~1 000 mL),必须依赖流路系统进行连续上样。

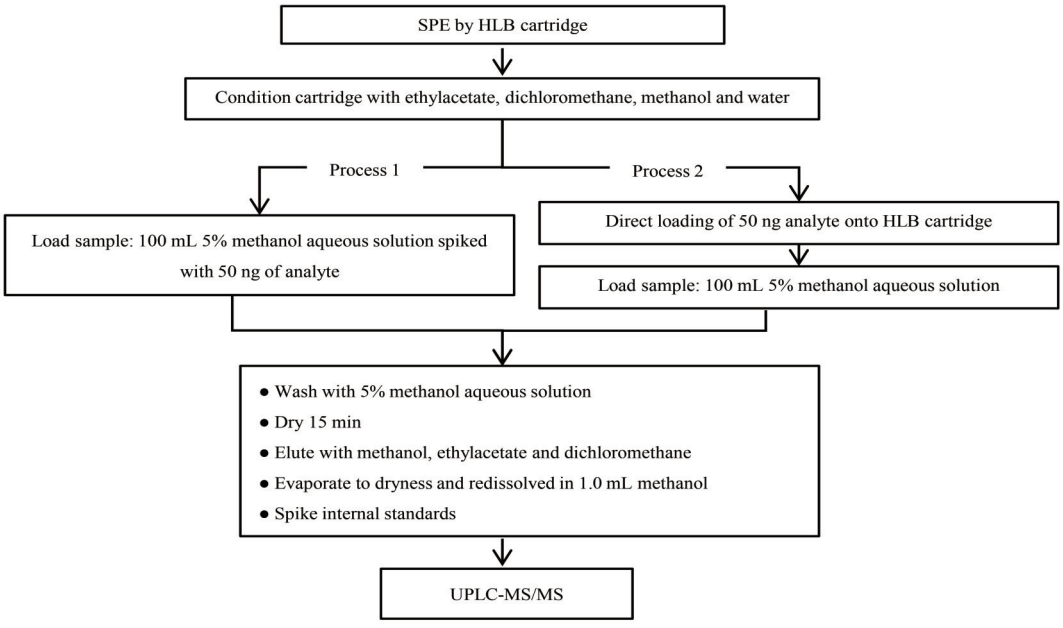


图 5　固相萃取法中两种上样流程的示意图

Fig. 5　Schematic diagram of the two sample loading processes in solid-phase extraction (SPE)

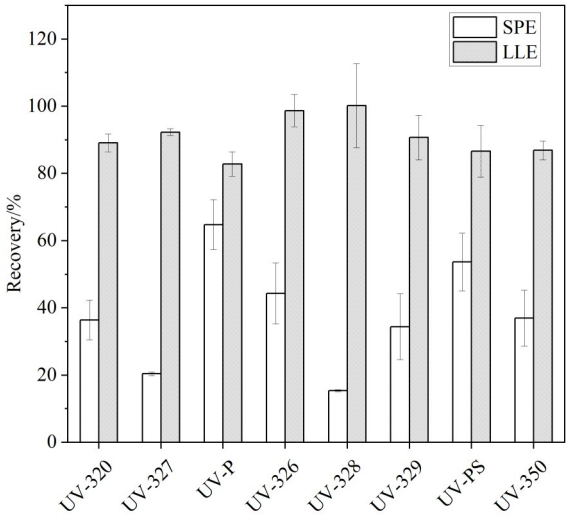


图 6 液液萃取法和固相萃取法的加标回收率(n=6)

Fig. 6 Recoveries of liquid-liquid extraction (LLE) and SPE (n=6)

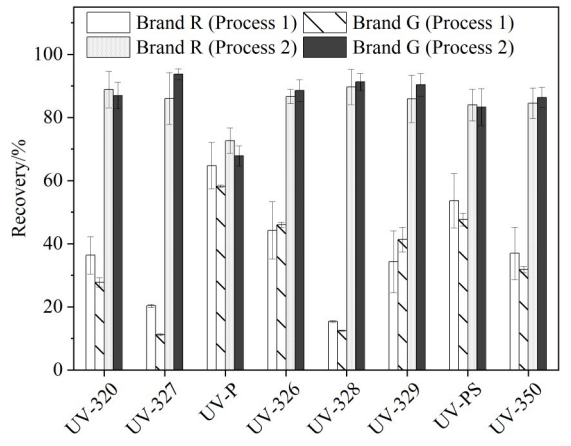


图 7 两种固相萃取装置在不同上样流程下的加标回收率比较(n=3)

Fig. 7 Comparison of spiked recoveries under different loading processes for two SPE apparatus (n=3)

Brand R (Process 1) represents recoveries obtained using Brand R manifold under Process 1; Brand G (Process 1) represents recoveries obtained using Brand G manifold under Process 1; Brand R (Process 2) represents recoveries obtained using Brand R manifold under Process 2; Brand G (Process 2) represents recoveries obtained using Brand G manifold under Process 2).

综上,尽管固相萃取法广泛用于水体有机污染物的富集,但对于本研究所涉及的强疏水性化合物,其在现有固相萃取法中存在的管路吸附问题难以避免,且尚无简便可靠的解决方案。因此,从方法稳定性、实用性和可操作性的角度出发,二氯甲烷液液萃取法更适合于该类化合物的测定。

2.9 实际样品的应用

应用该方法初步分析了某印染聚集区印染厂废水中紫外线吸收剂的含量,检出的成分有 UV-329、UV-326、UV-328、UV-350,其中 UV-329 检出率最高,且质量浓度占比高达 85%,检出质量浓度为 5.2~2 109 ng/L,具体数据见表 4。

表 4 印染废水中紫外线吸收剂的含量

Table 4 Contents of UV absorbers in dyeing wastewater

ng/L

No.	UV-320	UV-327	UV-P	UV-326	UV-328	UV-329	UV-PS	UV-350
S01	-	-	-	-	-	-	-	-
S02	-	-	-	-	-	14.2	-	-
S03	-	-	-	196	-	163	-	-
S04	-	-	-	-	21.6	397	-	-
S05	-	-	-	-	-	109	-	-
S06	-	-	-	-	-	90.2	-	-
S07	-	-	-	-	5.2	6.3	-	-
S08	-	-	-	-	-	36.5	-	27
S09	-	-	-	-	29.3	360	-	-
S10	-	-	-	-	-	2190	-	11

-: not detected.

3 结 论

本文建立了地表水和废水中 8 种紫外线吸收剂的超高效液相色谱-三重四极杆质谱测定方法。该方法灵敏度好,准确度高,能满足水中紫外线吸收剂测定的要求,可为准确掌握水体中紫外线吸收剂的污染水平及环境管理提供技术支撑。

参考文献:

[1] Xiong S S. [MS Dissertation]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2017
熊松松. [硕士学位论文]. 广州: 中国科学院大学(中国科学院广州地球化学研究所), 2017

[2] Xu L. [MS Dissertation]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016
徐蕾. [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016

[3] Liu N. [MS Dissertation]. Nanning: Guangxi University, 2022
刘耐. [硕士学位论文]. 南宁: 广西大学, 2022

[4] Hu H, Li Y, Lu G, et al. Environ Pollut, 2023, 323: 121298

[5] Pei J Y, Wang M W, Pang K, et al. Environmental Monitoring in China, 2023, 39(4): 50
裴继影, 王明威, 庞可, 等. 中国环境监测, 2023, 39(4): 50

[6] Wang J, Zhang Z H, Liu Y F, et al. Journal of Instrumental Analysis, 2016, 35(11): 1505
王晶, 张子豪, 刘莹峰, 等. 分析测试学报, 2016, 35(11): 1505

[7] Liu L Z, Wu Y C, Lin F L, et al. Plastics, 2023, 52(4): 167
刘霖泽, 吴银财, 林凤龙,等. 塑料, 2023, 52(4): 167
[8] Chen Q K, Deng Q J, Ou L H, et al. China Fiber Inspection, 2023(2): 67
陈秋葵, 邓琪锦, 区丽华, 等. 中国纤检, 2023(2): 67
[9] Zhang X B. Electroplating & Finishing, 2017, 36(6): 292
张小博. 电镀与涂饰, 2017, 36(6): 292
[10] Huang Y F, Wen S K, Wang L, et al. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2020, 48(7): 937
黄宇锋, 温少楷, 王莉, 等. 分析化学, 2020, 48(7): 937
[11] Fan C L, Li Y C, Shen E Y. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2020, 30(24): 2959
范晨丽, 李彦超, 申二永. 中国卫生检验杂志, 2020, 30(24): 2959
[12] Wang L, Jiang J. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2023, 59(12): 1437
王磊, 江洁. 理化检验-化学分册, 2023, 59(12): 1437
[13] Zhang K M, Deng M, Su Y Y, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2021, 39(4): 415
张科明, 邓鸣, 苏媛媛, 等. 色谱, 2021, 39(4): 415
[14] Amankwah B K, Šauer P, Grabicová K, et al. J Hazard Mater, 2024, 471: 134338
[15] Cahova J, Blahova J, Mares J, et al. Sci Total Environ, 2023, 856: 159074
[16] Hu, L X, Cheng, Y X, Wu D, et al. Sci Total Environ. 2021, 798: 149299
[17] Molins-Delgado D, Gago-Ferrero P, Díaz-Cruz M S, et al. Environ Res, 2016, 145: 126
[18] Grabicova K, Fedorova G, Burkina V, et al. Ecotox Environ Safe, 2013, 96: 41
[19] Giokas D L, Salvador A, Chisvert A. TrAC-Trends Anal Chem, 2007, 26(5): 360
[20] Cuccaro A, De Marchi L, Oliva M, et al. Environ Res, 2022, 213: 113739
[21] Lorigo M, Quintaneiro C, Breitenfeld L, et al. Chemosphere, 2024, 358: 142218
[22] Sun J Z. [MS Dissertation]. Tianjin: North China Electric Power University, 2021
孙佳政. [硕士学位论文]. 天津: 华北电力大学, 2021
[23] Balmer M E, Buser H R, Müller M D, et al. Environ Sci Technol, 2005, 39(4): 953
[24] Labille J, Slomberg D, Catalano R, et al. Sci Total Environ, 2020, 706: 136010
[25] Tashiro Y, Kameda Y. Mar Pollut Bull, 2013, 77(1): 333
[26] Wang Y, Xiong D W, He X K, et al. Plastics Science and Technology, 2024, 52(12): 102
王月, 熊大伟, 贺祥珂, 等. 塑料科技, 2024, 52(12): 102
[27] Zhao M L, Ji X, Zhang J, et al. J Hazard Mater, 2024, 465: 11
[28] Wang C Y, Xie T T, Tang L C, et al. Technical Textiles, 2016, 34(8): 40
王成云, 谢堂堂, 唐莉纯, 等. 产业用纺织品, 2016, 34(8): 40
[29] Vila M, Celeiro M, Lamas J P, et al. J Hazard Mater, 2017, 323: 45
[30] Li R S, Wei L, Liu J Y. Journal of Food Safety and Quality, 2024, 15(8): 184
李若思, 危玲, 刘嘉颖. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(8): 184
[31] Li Z H, Hu Z B, Li Y X. China Fiber Inspection, 2021, (2): 70
李朝辉, 胡志波, 李艳霞. 中国纤检, 2021(2): 70
[32] Liu X, Wu Z, Pei X, et al. Sci Total Environ, 2024, 946: 174264
[33] Ku P C, Liu T Y, Lee S H, et al. Environ Sci Pollut R, 2020, 27(9): 9818
[34] Montesdeoca-Esponda S, Torres-Padrón M E, Novák M, et al. J Environ Manag, 2020, 269: 110805
[35] Hu B Z, Chen Q W, Zhao J Y, et al. Journal of Analytical Science, 2024, 40(4): 427
胡贝贞, 陈勤伟, 赵佳胤, 等. 分析科学学报, 2024, 40(4): 427
[36] Zhou L J, Ying G G, Liu S, et al. J Chromatogr A, 2012, 1244: 123
[37] Langford K H, Reid M J, Fjeld E, et al. Environ Int, 2015, 80: 1
[38] Tang Z W, Han X, Li G H, et al. Ecotox Environ Safe, 2018, 164: 540
[39] Juksu K, Liu Y S, Zhao J L, et al. Ecotox Environ Safe, 2020, 204: 110952